

Doc. 1-1 on ss 5 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Low-viscosity compsn. contg. heavy hydrocarbon(s) and water - with improved burning behaviour is multiple emulsion, in which primary emulsion of water in oil is dispersed in water contg. surfactant

Patent Number : BE-905645

International patents classification : B01J-013/00 C10G-000/00 C10L-001/32

*** Abstract :**

BE-905645 A Compsn. contg. heavy hydrocarbons with viscosity much lower than theirs comprises a multiple emulsion, of which the internal phase is a primary emulsion of water in hydrocarbons, and the external phase is water contg. surfactants, in which drops of the primary emulsion are dispersed, to give a secondary emulsion.

The primary emulsion pref. forms 33-82 wt.% of the total, and contains 3-10 (pref. 5-6) wt.% water w.r.t. hydrocarbons. Overall, the compsn. pref. contains 70-80 wt.% hydrocarbons. The water content from the external phase is pref. 20-30 wt.%. The dia. of the water droplets in the primary emulsion is pref. below 10 microns (esp. 0.1-5 microns). The dia. of the droplets in the secondary emulsion is pref. 5-20 times that of the water droplets in the primary emulsion, and esp. 10-100 microns.

USE/ADVANTAGE - Viscous hydrocarbon prods. or residues, including heavy fuel oils, are made easier to manipulate and use. The viscosity of the hydrocarbon is reduced very cheaply, pref. by a factor of the order 25. Heavy fuel oil combustion can be improved by reducing the amt. of unburnt residue by a factor of at least 10, and the amt. of sulphur emission (through use of additives). Under the pref. conditions of prepn., the primary emulsion is not broken under the strong shear stresses involved in forming the secondary emulsion. (0/0)

EP-228311 B. A composition comprising heavy hydrocarbons and water, having a viscosity much lower than these hydrocarbons, characterized in that it is constituted by a multiple emulsion the internal phase of which is formed by a primary emulsion of water in the hydrocarbons, and the external phase by water containing at least one surfactant, in which the primary emulsion is dispersed, thus forming a secondary emulsion. (8pp)

US4804495 A Novel compsn. contg. 66.2% or more heavy hydrocarbons and water has viscosity much lower than corresp. hydrocarbon which is too viscous to be manipulated at ambient temp.

Compsn. comprises a multiple emulsion, whose internal phase comprises a prim. emulsion of water in the hydrocarbons and an external phase by water contg. 1 or more surfactant. Prim. emulsion is dispersed to form a sec. emulsion. Prim. emulsion droplets in the sec. emulsion are 2-50 times larger than those in the prim. emulsion.

USE - As easily transportable intermediate residues for fuels or coatings. (5pp)

*** Publication data :**

Patent Family : BE-905645 A 19870423 DW1987-19 19p * AP:
1986BE-0905645 19861023
FR2589160 A 19870430 DW1987-23 AP: 1985FR-0016021
19851029
JP62109894 A 19870521 DW1987-26 AP: 1986JP-0252138
19861024
EP-228311 A 19870708 DW1987-27 Fre 8p AP: 1986EP-
0402385 19861024 DSR: DE FR GB NL
BR8605259 A 19870728 DW1987-35
US4804495 A 19890214 DW1989-09 5p AP: 1986US-
0923968 19861028
EP-228311 B 19900321 DW1990-12 Eng DSR: DE FR GB NL
DE3669734 G 19900426 DW1990-18
IT1213372 B 19891220 DW1991-51
Priority n° : 1985FR-0016021 19851029
Covered countries : 9
Publications count : 9
Cited patents : 1 Jnl.Ref

*** Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (ERAP) ELF FRANCE
Inventor(s) : BERNASCONI C; BOUCHEZ D; CASEMATA G;
FOURNIER P

*** Accession codes :**

Accession N° : 1987-129547 [19]
Sec. Acc. n° CPI : C1987-053891

*** Derwent codes :**

Manual code : CPI: H06-B05
Derwent Classes : H06

*** Update codes :**

Basic update code :1987-19
Equiv. update code :1987-23; 1987-26;
1987-27; 1987-35; 1989-09; 1990-12; 1990-
18; 1991-51



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

⑭ Date de publication du fascicule du brevet:
21.03.90

⑮ Int. Cl.: **C10L 1/32**

⑯ Numéro de dépôt: **86402385.8**

⑰ Date de dépôt: **24.10.86**

multiple Emulsion

⑳ **Composition d'hydrocarbures lourds à viscosité abaissée, sous forme d'émulsion multiple, et procédé pour sa préparation.**

㉑ Priorité: **29.10.85 FR 8516021**

㉒ Date de publication de la demande:
08.07.87 Bulletin 87/28

㉓ Mention de la délivrance du brevet:
21.03.90 Bulletin 90/12

㉔ Etats contractants désignés:
DE FR GB NL

㉕ Documents cités:
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY,
vol. 29, 1925, pages 738-749, The American Chemical
Society, Washington, US; W. SEIFRIZ: "Studies in
emulsions"

㉖ Titulaire: **ELF FRANCE, Société Anonyme dite: Tour**
Elf 2 place de la Coupole La Défense 6,
F-92400 Courbevoie(FR)

㉗ Inventeur: **Bouchez, Dominique, 19 Boulevard De**
l'Europe, F-69600 Oullins(FR)
Inventeur: **Casamata, Gilbert, 50, rue Pargaminières,**
F-31000 Toulouse(FR)
Inventeur: **Fournier, Pascale, 8 rue François Villon,**
F-31700 Blagnac(FR)
Inventeur: **Bernasconi, Christian, 168 Chemin de Bois**
Contal, F-69390 Charty par Vernaison(FR)

㉘ Mandataire: **Kohn, Armand, 5 Avenue Foch,**
F-92380 Garches(FR)

EP 0 228 311 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention se rapporte à une nouvelle composition à base d'hydrocarbures lourds, de viscosité notablement plus faible que celle de ces hydrocarbures eux-mêmes. Elle comprend un procédé pour la mise d'hydrocarbures visqueux sous la forme d'une telle composition: ce procédé constitue un moyen industriel en vue de l'abaissement notable de la viscosité de différents produits ou résidus hydrocarbonés, rendant ainsi plus aisées leurs manipulations et utilisations.

Une application particulièrement avantageuse de l'invention concerne des résidus lourds de la distillation des pétroles, très visqueux, donc difficiles à transporter et à utiliser comme combustibles ou même comme revêtement.

Selon la technique actuelle, de tels produits visqueux sont employés en mélanges avec des hydrocarbures plus légers. Tel est le cas des combustibles connus sous la dénomination de fuels lourds, dont la viscosité, et également la teneur en S, sont abaissées à des valeurs admises par les spécifications, notamment $4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (40cSt) à 100°C et 4% de soufre. Mais, en fait, la consommation de fractions plus légères, comme par exemple le gazole, pour la dilution des résidus trop visqueux, est désavantageuse pour l'économie pétrolière, surtout quand la proportion de diluant atteint 10 à 20% environ. Il était donc très souhaitable de trouver un autre moyen d'abaissement de la viscosité des hydrocarbures très lourds. Or la dispersion de l'eau dans l'hydrocarbure, pratique bien connue, que améliore la combustion, ne convient pas, parce qu'elle fait - au contraire - augmenter la viscosité. Quant à l'émulsion des hydrocarbures dans l'eau même si cette technique permet un abaissement sensible de la viscosité, la combustion est plus difficile à cause de la présence de l'eau à l'extérieur, qu'il faut évaporer.

La présente invention apporte à cette technique un nouveau moyen fort efficace et extrêmement économique, qui permet d'abaisser la viscosité d'hydrocarbures lourds dans des grandes proportions, sans adjonction d'autres combustibles. Elle rend également possible l'amélioration de la combustion des hydrocarbures et l'élimination du soufre présent; puis elle permet d'améliorer considérablement la combustion, en abaissant à moins du dixième les Imbrûlés, par comparaison à la combustion du fuel lourd.

Le procédé suivant l'invention consiste à mettre les hydrocarbures visqueux sous la forme d'une émulsion multiple avec l'eau, celle-ci constituant la partie mineure du poids total. Ainsi, en particulier, la composition suivant l'invention est une émulsion du type W/O/W', c'est-à-dire une émulsion secondaire, dans l'eau (W'), d'une première émulsion de l'eau (W) dans l'hydrocarbure (O).

L'application d'une telle émulsion multiple, suivant l'invention, à l'abaissement de la viscosité résulte du fait inattendu que, malgré l'augmentation de la viscosité par suite de la dispersion de l'eau dans les hydrocarbures, W/O, l'ensemble subit une forte chute de la viscosité, lorsque ce système W/O est à son tour dispersé dans une phase aqueuse, extérieure, donnant W/O/W', même pour des proportions relativement faibles de W'.

Comme mentionné plus haut, l'invention permet d'apporter, en plus de la fluidification du produit, deux autres avantages. Ainsi, la présence des particules d'eau W dans l'émulsion primaire W/O, se traduit-elle par une amélioration de la combustion. D'autre part, des réactifs susceptibles de réagir avec le soufre des hydrocarbures utilisés, notamment des hydroxydes ou carbonates alcalins ou alcalinoterreux, peuvent amener le soufre à l'état de sulfate, par exemple CaSO_4 , Na_2SO_4 , etc.

La dispersion de l'eau dans des matières hydrocarbonées étant connue, l'émulsion primaire W/O des compositions suivant l'invention peut être préparée suivant la technique ancienne. Elle exige une très bonne agitation d'environ 3 à 10% d'eau, et de préférence 5 à 6% en poids des hydrocarbures, pour que les gouttelettes d'eau aient des dimensions inférieures à 10 micromètres, avec une marge préférentielle de 0,1 à 5 micromètres, et le mieux voisines de 1 μm . Comme connu, un tel degré de dispersion peut être obtenu par exemple avec une pompe centrifuge, un moulin colloïdal ou à l'aide d'ultrasons.

Lorsque la matière hydrocarbonée, traitée, contient des molécules tensioactives, ce qui est notamment le cas des résidus de la distillation des pétroles, l'émulsion primaire W/O peut être préparée sans adjonction d'émulsifiant; dans d'autres cas, il y a lieu d'effectuer une faible addition, en général de 0,1 à 2%, de composé tensioactif, suivant la technique habituelle.

Puisque l'invention est généralement appliquée surtout à des matières qui, à la température ambiante, sont trop visqueuses pour pouvoir être manipulées, on est le plus souvent obligé de les chauffer de manière à ce qu'il devienne possible de les émulsionner avec l'eau. Selon leur viscosité, la température de cette opération varie, en général de 30° à 100°C et, particulièrement entre 50° et 70°C pour les fuels lourds n°2 et les résidus lourds de la distillation des pétroles. Il est possible de dépasser 100°C, en employant une technique d'émulsification sous pression, permettant l'emploi des résidus les plus lourds.

L'émulsion secondaire W/O/W' de la précédente W/O, dans l'eau W', est effectuée par l'agitation de l'émulsion primaire avec de l'eau (W') ayant dissous une proportion appropriée d'agent tensioactif, en général de 0,5 à 5% en poids et le plus souvent 1 à 3%. Il existe en seuil de concentration en tensioactif, au-dessous duquel l'obtention de l'émulsion multiple W/O/W' est aléatoire. Avec des produits lourds du pétrole, susmentionnés, ce seuil se situe aux environs de 0,3%: c'est la raison pour laquelle le procédé de l'invention est de préférence pratiqué avec des teneurs dépassant nettement cette valeur dans l'eau secondaire (W').

En ce qui concerne la nature du ou des agents tensioactifs, elle peut être de tous types connus, anioniques, cationiques ou non ioniques. De très bons résultats s'obtiennent avec des sulfonates, surtout

les lignosulfonates, ou bien ceux du pétrole, ou encore avec des amines grasses salifiées par un acide minéral ou organique.

Dans la phase externe de la composition suivant l'invention, c'est-à-dire dans l'eau secondaire W, on peut mettre en suspension une poudre très fine, mouillée par cette eau, la poudre éventuellement remplacer le tensioactif. L'emploi de la poussière de charbon à cet effet est fort intéressant, parce qu'elle augmente le pouvoir calorifique de l'ensemble.

Les émulsions multiples, produites, peuvent être autostables du fait de l'emploi judicieux de tensioactifs adéquats. Dans certains cas, il peut être nécessaire d'ajouter, dans la phase aqueuse externe ou plusieurs agents stabilisants, comme par exemple : gommes xanthane, agar-agar, guar, alginates, carraghénans ; alkoxo-, carboxy-, hydroxy-alkyl celluloses ; polyacrylates, polyacrylamides, et polyacrylate-polyacrylamide ; sels métalliques, hydrosolubles, flocculants, tels que chlorures, sulfates, nitrates, bicarbonates, sulfites, carboxylates ou autres de Ca, Mg, Al, Fe. Ces agents étant cités seulement à titre d'exemples non limitatifs.

Pour certains stabilisants il est nécessaire d'ajouter également un produit biocide dans la phase aqueuse, externe, afin d'éviter toute prolifération bactérienne ou fongique, lors d'un stockage de longue durée, à la température ambiante, de l'émulsion multiple, stabilisée.

Alors que les émulsions multiples entre l'eau et les hydrocarbures, décrites dans la littérature technique, ne contiennent généralement qu'environ 15 à 20% d'hydrocarbure pour un total de 85 à 80% d'eau, dont 60 à 70% d'eau externe (N.GARTI et coll. J. Dispersion Sci. and Techn. vol. 4, n°3, p.237-252, 1983) ; S. MATSUMOTO et coll. J. Colloid and Int. Sci. vol. 77, n°2, p. 555-563, 1980). On aurait réussi à former une émulsion O/W/O à 50% d'hydrocarbures, en ajoutant de la baryte à une dispersion aqueuse de caséine, agitée avec un distillat de pétrole assez léger, de densité 0,834 (J. of Phys. Chem. 1925, vol.29 p.738-749). La présente invention apporte l'avantage d'avoir jusqu'à environ 70 à 80% d'hydrocarbure avec 20% à 30% d'eau totale, dont 15 à 27% dans la phase externe. Pour réaliser ce résultat, prévu par rapport à la technique antérieure, les procédé et composition suivant l'invention doivent satisfaire aux conditions indiquées ci-dessus et - en outre - les gouttelettes de l'émulsion primaire W/O dans l'émulsion secondaire W/O/W doivent être 2 à 50 fois plus grandes que les gouttelettes d'eau W dans l'émulsion primaire. De préférence, elles sont 5 à 20 fois, ou mieux 8 à 12 fois, plus grandes. Autrement dit, lorsque les gouttelettes d'eau interne (émulsion primaire) ont des dimensions de l'ordre de 1 à 5 micromètres, les gouttelettes eau/hydrocarbure dans l'émulsion secondaire eau/hydrocarbure/eau doivent mesurer par exemple environ 10 à 100 micromètres.

En ce qui concerne les températures auxquelles est produite l'émulsion secondaire, elles sont les mêmes que pour l'émulsion primaire, comme décrit plus haut.

Si les conditions de préparation selon l'invention sont respectées, l'émulsion primaire n'est pas cassée lorsqu'on l'agite, en vue de la formation de l'émulsion secondaire, sous des cisaillements forts. Cet inconvénient, signalé dans la technique antérieure (FLORENCE et WHITEHILL, J. Colloid and Int. Sci., vol. 79, n°1, p.243-256, 1981), ne se produit pas avec des agitations convenables dans le procédé de l'invention.

A noter qu'il y a intérêt à bien agiter le milieu, en vue de la formation de l'émulsion secondaire, pour obtenir une granulométrie hétérogène qui procure un meilleur remplissage du système dispersé.

Aux observations sur la nature des agents tensioactifs, données plus haut, on peut ajouter la liste non limitative suivante d'agents facilement disponibles dans le commerce.

Agents non ioniques : "TWEEN 80" - mono-oléate de polyoxyéthylène sorbitane ;

"TWEEN 20" - mono-laurate du même sorbitane ;

"SPAN 80" - mono-oléate de sorbitane ;

"BRIJ 35" - lauryl alcool polyéthoxylé.

Agents anioniques : lignosulfonates, notamment de sodium ou d'ammonium, en particulier les produits de la Société AVEBENE désignés par des codes N7, T5P, NCA ou les produits de la Société BORREGAARD désignés sous le nom de Vanisperse CB ou Borresperse CB.

Agents cationiques :

Chlorhydrate de "DINORAM S" - chlorhydrate de N-alkyl propylène diamine (alkyls C₁₂-C₁₈) ;

Chlorhydrate de "POLYRAM S" - chlorhydrate de N-alkyl polypropylène polyamine (alkyls C₁₂-C₁₈)

Bien que les proportions relatives des constituants de la composition suivant l'invention puissent varier dans les limites indiquées dans la description qui précède, les proportions préférables sont, en poids : 5 à 6% pour l'eau interne, dispersée dans l'hydrocarbure ; 33 à 82% d'émulsion primaire dans la phase d'eau externe ; tensioactifs dans la phase eau externe 1 à 2,5% soit 0,2 à 0,9% du total.

Les meilleures compositions renferment 75 à 80% d'émulsion primaire et 0,3 à 0,8% d'agents tensioactifs, les teneurs d'environ 0,4% convenant bien.

Etant donné que le pH influe sur les conditions de préparation ou la stabilité des émulsions, l'invention est réalisée de préférence avec un milieu de pH limité entre 5 et 10 ; les meilleurs résultats sont obtenus au voisinage de 7, notamment entre 6 et 8. Avec des pH trop bas la mise en émulsion est difficile, tandis que pour des pH trop élevés on risque l'inversion de l'émulsion et la viscosité n'est pas suffisamment abaissée.

L'invention est illustrée non limitativement par les exemples qui suivent.

EXEMPLE 1Préparation d'une émulsion primaire

2 kg d'un fuel lourd n°2 exRSV, de densité 0,994 à 20°C et d'une viscosité de 425 mPas (425 cP) mesurée à 50°C, sont placés dans une cuve dans laquelle plonge un émulseur. Le fuel est chauffé à $55^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ jusqu'à ce qu'il puisse être véhiculé par une pompe dont l'aspiration est branchée sur le bas de la cuve et le refoulement sur le haut de celle-ci. La température est maintenue pendant tout le temps de circulation du fuel.

On ajoute alors 0,105 kg d'eau et l'on continue à faire circuler en rond le fuel à $55^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$, pendant 8 minutes. L'émulsion primaire, ainsi formée, renferme 4,98% d'eau et la dimension moyenne de ses gouttelettes d'eau est d'environ 2 micromètres, leur majeure partie ayant des diamètres de 1 à 5 μm .

EXEMPLE 2Préparation d'une émulsion secondaire

Dans un récipient de 1 litre de capacité, muni d'un agitateur magnétique et d'un dispositif de chauffage à thermostat, on introduit 73,5 g d'eau tenant en solution 1,5 g, soit 2,04% d'agent tensioactif connu dans le commerce sous la dénomination de "VANISPERSE CB" (ligno-sulfonate de Na). Cette eau est agitée à raison de 2815 tours/mn, alors qu'on lui ajoute lentement, en environ 10 minutes, 282 g de l'émulsion primaire de l'exemple 1, l'ensemble étant maintenu à une température de $60^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Après l'introduction de l'émulsion primaire, afin d'améliorer sa stabilité, l'émulsion secondaire obtenue est passée dans une petite pompe centrifuge débitant 0,6 litres/mn. Au bout de 10 minutes de cette circulation on a une émulsion multiple présentant les caractéristiques suivantes :

Fuel	268,00 g	soit	75,7%
eau primaire	14,06 g	soit	3,94%
eau secondaire	73,50 g	soit	20,60%
tensio actif	1,50 g	soit	0,42%
	357,00 g		

Le pH de ce produit est de 6,8.

Mesurée à 50°C, la viscosité de l'émulsion multiple obtenue, est de 28 mPas (28 cP) contre 425 mPas (425 cP) pour le fuel de départ, soit 1/15ème seulement de celle-ci, donc abaissée considérablement.

D'autre part, à 25°C, la viscosité apparente de l'émulsion multiple est de 260 mPas (260 cP) à 100 s^{-1} , contre environ 6500 cP pour le fuel de départ : la baisse par émulsification suivant l'invention a donc été d'environ 25 fois à la température ambiante.

Les gouttelettes de l'émulsion secondaire, dans l'émulsion multiple formée, ont une dimension moyenne d'environ 20 micromètres, soit 10 fois celle de l'émulsion primaire.

EXEMPLE 3

Les opérations de l'exemple 2 sont répétées dans une cuve de 14 litres, dans laquelle on a chargé 1350 g d'eau contenant 1,12% du même tensioactif, puis 4027 g d'émulsion primaire suivant l'exemple 1.

L'agitation est effectuée avec une vitesse variable entre 0 et 2500 tours au lieu de 2815 t/mn de l'exemple 2.

Il faut alors environ 25 minutes pour obtenir l'émulsion multiple. Celle-ci présentait une viscosité apparente de 325 mPas (325 cP) à 25°C pour 50 s^{-1} , soit 20 fois moindre que celle du fuel lourd traité.

EXEMPLE 4Préparation d'une émulsion secondaire à partir d'un résidu lourd

Les opérations sont similaires à celles de l'exemple 2, mais l'émulsion primaire utilisée, provient d'un résidu lourd de la distillation du pétrole brut, du type DJENO. Cette première émulsion, préparée à $75^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$, comprend 95% de ce résidu lourd et 5% d'eau en gouttelettes de 1 à 6 micromètres ; elle a une viscosité de 4015 mPas (4015 cP) à 50°C. Dans une cuve, munie d'un agitateur magnétique en tant qu'émulseur et des moyens de chauffage avec thermostat, on introduit 64,7 g d'eau mélangée avec 1,3 g, soit

2%, du même tensioactif VANISPERSE CB que dans les exemples précédents; la température étant réglée à $75^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$, on fait tourner l'agitateur continuellement à 2800 t/mn et, alors, 211 g d'émulsion primaire sont introduits lentement, en 10 minutes.

5 Contrairement à l'exemple 2, on ne fait pas augmenter la stabilité de l'émulsion secondaire obtenue, par passage dans une petite pompe centrifuge.

L'émulsion présente la composition globale suivante :

10	Résidu lourd	200,5g	soit	72,36%
	Eau totale	75,2 g	soit	27,15%
	Tensioactif	1,3 g	soit	0,47%
	277,00 g			

15 Le pH de ce produit est de 7,4.

Sa viscosité apparente à 50°C est de 200 mPas (200 cP) contre 3500 mPas (3500 cP) pour le résidu lourd de départ : elle a donc été diminuée 17,5 fois, rendant ainsi le résidu aisément utilisable, notamment à la combustion dans des brûleurs classiques.

20 EXEMPLE 5

Les opérations de l'exemple 4 sont répétées, mais à la fin des 10 minutes d'agitation dans la cuve, on fait passer l'émulsion secondaire obtenue, dans une petite pompe centrifuge débitant 0,45 kg/mn ; ce pompage dure 8 minutes et se traduit par une amélioration de la stabilité de l'émulsion multiple.

25 EXEMPLE 6

Dans le mode opératoire de l'exemple 2, on a remplacé le tensioactif anionique, à base de ligno-sulfonate, par un agent non ionique, connu dans le commerce sous la dénomination TWEEN 20 (mono-oléate de polyoxyéthylène sorbitane).

30 Les mêmes résultats sont obtenus, mais il a fallu agiter le mélange pendant 15 minutes, au lieu de 10 mn dans le cas de l'exemple 2.

35 EXEMPLE 7

Les opérations des exemples 4 et 5 sont répétées avec du chlorhydrate de DINORAM S (chlorhydrate de N-alkyl propylène diamine avec alkyles en C_{12} à C_{18}) à la place du VANISPERSE CB (ligno-sulfonate). Les choses se passent de la même façon, mais on est amené à faire fonctionner l'agitateur magnétique pendant 17 minutes au lieu de 10, pour obtenir une émulsion multiple, équivalente.

40 EXEMPLE 8

Les opérations de l'exemple 4 sont répétées, mais on ajoute dans la phase aqueuse, servant à constituer l'émulsion secondaire, 7,10 g d'une solution aqueuse à 2% de RHODOPOL 23 (500 ppm de RHODOPOL 23 par rapport à l'ensemble de l'émulsion multiple), gomme xanthane, commercialisée par la Société RHONE-POULENC. L'opération continue alors comme indiqué dans l'exemple 4. L'émulsion multiple obtenue n'a montré aucun signe d'instabilité sur une durée de trois mois.

50 EXEMPLE 9

Les opérations de l'exemple 4 sont répétées, mais on ajoute à l'émulsion multiple obtenue, sous agitation modérée (agitation avec barreau magnétique), 7,10 g d'une solution aqueuse à 2% de RHODOPOL 23 contenant également 0,142 g de formol pur (0,384 g de solution aqueuse de formol à 37%) (500 ppm de RHODOPOL 23 et 500 ppm de formaldéhyde par rapport à l'ensemble de l'émulsion multiple). L'émulsion multiple obtenue n'a montré aucun signe d'instabilité, d'évolution ou de prolifération bactérienne ou fongique pendant une durée de trois mois, à température ambiante.

60 EXEMPLE 10

400 kg d'émulsion multiple ont été fabriqués dans une installation pilote disposant d'un moulin colloïdal et des équipements nécessaires au dosage et à l'incorporation des constituants du mélange. Les caractéristiques de l'installation sont : débit total maximum de l'installation 300 l/h; alimentation en eau par pompe doseuse à piston (90 l/h maxi); alimentation en additif par pompe doseuse à piston (15 à 16 l/h maxi); alimentation en hydrocarbures par groupe centrifuge (300 l/h maxi).

65

L'émulsion multiple fut fabriquée en deux étapes.

La cuve d'alimentation de 50 litres a été remplie de fuel lourd de viscosité 425 mPas (425 cP) à 50°C. Chauffé à 50°C, ce fuel a été introduit dans le moulin colloïdal à un débit de 140 l/h. De l'eau a été ajoutée à un débit de 8 l/h créant une émulsion primaire de type eau dans huile (W/O) à 5,4% d'eau.

5 Le réglage du moulin colloïdal était effectué de façon à avoir le jeu minimum entre rotor et stator, à savoir 0,2 mm. Les 300 kg d'émulsion primaire, ainsi fabriquée, ont été stockés en fût ; le moulin colloïdal a été réglé ensuite pour avoir un entrefer de 0,5 mm entre rotor et stator, pendant la formation d'une deuxième émulsion, afin d'obtenir une finesse différente de celle de la première.

10 L'additif, chlorhydrate de DINORAM S (cationique, chlorhydrate de n-alkyl propylène diamine avec alkyles en C₁₂ à C₁₈), a été préparé en solution dans l'eau à une concentration de 5%.

L'alimentation en additif a été effectuée à raison de 15 l/h, celle en eau au débit de 30 l/h, tandis que le débit d'émulsion était de 105 l/h.

On a abouti à une émulsion multiple de composition suivante:

fuel RSV 66,22 %

15 eau 33,28 %

tensioactif 0,5 %

La viscosité de cette émulsion était:

87 mPas (87 cP) à 23°C

35 mPas (35 cP) à 40°C

20 25 mPas (25 cP) à 60°C

contre 425 mPas (425 cP) à 50°C pour le fuel de départ.

La granulométrie de l'émulsion primaire se situait aux alentours de celle de l'exemple 1. La deuxième émulsion présentait la distribution granulométrique suivante :

25 77,8 % < 80 µm, diamètre moyen 32,5 micromètres avec 20% de particules < 14,5 micromètres et 5,3 % de particules < 2 micromètres.

EXEMPLE 11

30 400 kg de l'émulsion multiple, préparée suivant l'exemple 10, ont été brûlés dans une chaudière Guilloit Totaltub de 6278 x10⁶J/HC (1500 th/h), équipée d'un brûleur Cuenod PCS 300 à pulvérisation mécanique par gicleur Monarch.

L'émulsion multiple a été stockée dans une cuve séparée. Le brûleur a d'abord été allumé au fuel domestique ; l'alimentation en émulsion s'est effectuée progressivement, l'allumage s'est alors déroulé sans difficulté. La flamme est apparue visuellement plus rayonnante. Il a été possible de brûler le produit avec une température de préchauffage inférieure à 90°C. Le résultat le plus marquant a été le niveau d'imbrûlés très réduit en comparaison avec la combustion classique de fuel lourd. Ainsi a-t-on trouvé seulement 11,9x10⁻⁶mg/5 (50 mg/th), alors que les imbrûlés dépassaient 119x 10⁻⁶mg/5 (500 mg/th), dans la même installation, lorsqu'on y brûlait du fuel lourd qui exige une préchauffe de 140° à 150°C. L'émulsion multiple suivant l'invention permet donc d'avoir moins du dixième des imbrûlés émis dans la combustion du fuel lourd.

Revendications

45 1. Composition comprenant des hydrocarbures lourds et de l'eau, à viscosité de beaucoup inférieure à celle de ces hydrocarbures, caractérisée en ce qu'elle est constituée par une émulsion multiple dont la phase intérieure est constituée par une émulsion primaire de l'eau dans les hydrocarbures, et la phase extérieure, par de l'eau contenant au moins un tensioactif, dans laquelle est dispersée cette émulsion primaire, formant ainsi une émulsion secondaire.

50 2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'émulsion primaire forme 33 à 82% en poids du total et qu'elle contient 3 à 10%, et de préférence 5 à 6% d'eau par rapport au poids des hydrocarbures.

3. Composition suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient environ 70 à 80% en poids d'hydrocarbures.

55 4. Composition suivant une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que sa teneur en l'eau totale est d'environ 20 à 30% en poids, dont 15 à 27% dans la phase externe.

5. Composition suivant une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'eau de la phase externe présente un pH de 5 à 10, et de préférence de 6 à 8.

6. Composition suivant une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les gouttelettes d'eau dans l'émulsion primaire ont des dimensions inférieures à 10 micromètres, de préférence de 0,1 à 5 micromètres.

60 7. Composition suivant une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les gouttelettes de l'émulsion secondaire ont des dimensions 5 à 20 fois supérieures à celles des gouttelettes d'eau dans l'émulsion primaire, et mesurent en particulier 10 à 100 micromètres.

8. Composition suivant une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient 0,3 à 0,8% d'au moins un agent tensioactif.

9. Composition suivant une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un produit stabilisant.

10. Composition suivant une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un produit bloccide.

5 11. Composition suivant une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente à 25°C une viscosité de l'ordre de 1/10ème à 1/25ème de celle des hydrocarbures qu'elle contient.

12. Composition suivant une des revendications précédentes, caractérisée en ce que sa phase aqueuse externe tient en solution un composé basique, alcalin ou alcalino-terreux, ou/et en suspension une poudre fine, en particulier de la poudre de charbon.

10 13. Procédé pour mettre des hydrocarbures lourds sous une forme à viscosité considérablement réduite par leur dispersion dans l'eau, caractérisé en ce que l'on prépare d'abord une émulsion primaire de 3 à 10%, et de préférence de 5 à 6% d'eau dans les hydrocarbures, et l'on disperse cette émulsion primaire, à raison de 33 à 82%, dans de l'eau contenant suffisamment d'agent tensioactif pour former une émulsion secondaire.

15 14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que l'agitation, en vue de la formation des émulsions, est telle que la taille des gouttelettes d'eau dans l'émulsion primaire soit d'environ 1 à 5 micromètres, et que les dimensions des gouttelettes de cette dernière, dans l'eau extérieure, soient de 10 à 100 micromètres.

20 15. Procédé suivant une des revendications 13 et 14, caractérisé en ce qu'il est appliqué à des hydrocarbures provenant de la distillation du pétrole, en particulier à des fuels lourds et des résidus lourds.

16. Procédé suivant la revendication 13, appliqué à la combustion des fuels lourds et des résidus lourds de la distillation du pétrole.

Patentansprüche

25 1. Zusammensetzung, enthaltend schwere Kohlenwasserstoffe und Wasser, mit einer viel niedrigeren Viskosität als die der Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer multiplen Emulsion gebildet ist, deren innere Phase aus einer primären Emulsion von Wasser in den Kohlenwasserstoffen gebildet ist und deren äußere Phase von wenigstens ein Tensid enthaltendem Wasser, in welchem die primäre Emulsion dispergiert ist, wodurch eine sekundäre Emulsion gebildet wird.

30 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die primäre Emulsion 33 bis 82 Gew.-% vom Ganzen ausmacht und daß sie 3 bis 10%, vorzugsweise 5 bis 6%, Wasser, bezogen auf das Gewicht der Kohlenwasserstoffe, enthält.

35 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ungefähr 70 bis 80 Gew.-% Kohlenwasserstoffe enthält.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gesamtwassergehalt ungefähr 20 bis 30 Gew.-% beträgt, davon 15 bis 27% in der äußeren Phase.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser der äußeren Phase einen pH von 5 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8, aufweist.

40 6. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wassertropfchen der primären Emulsion Dimensionen von weniger als 10 µm, vorzugsweise von 0,1 bis 5 µm, aufweisen.

7. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Tropfchen der sekundären Emulsion Dimensionen aufweisen, die 5 bis 20 mal größer sind, als die Wassertropfchen in der primären Emulsion, und insbesondere 10 bis 100 µm messen.

8. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,3 bis 0,8% wenigstens eines oberflächenaktiven Mittels enthält.

9. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens ein stabilisierendes Produkt enthält.

50 10. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens ein bloccides Produkt enthält.

11. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei 25°C eine Viskosität in der Größenordnung von 1/10 bis 1/25 der der Kohlenwasserstoffe, die sie enthält, aufweist.

55 12. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ihre äußere wäßrige Phase eine basische, alkalische oder erdalkalische Verbindung enthält oder/und in Suspension ein feines Pulver, insbesondere Kohlenstaub.

60 13. Verfahren, um schwere Kohlenwasserstoffe durch ihre Dispersion in Wasser in eine Form mit beträchtlich verminderter Viskosität zu bringen, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst eine primäre Emulsion von 3 bis 10%, vorzugsweise von 5 bis 6%, Wasser in den Kohlenwasserstoffen herstellt und man diese primäre Emulsion im Verhältnis von 33 bis 82% in genügend oberflächenaktives Mittel enthaltendem Wasser unter Bildung einer sekundären Emulsion dispergiert.

65 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Bewegung, im Hinblick auf die Bildung der Emulsionen, so ist, daß die Größe der Wassertropfchen in der primären Emulsion ungefähr 1 bis 5 µm beträgt und die Dimensionen der Tropfchen von letzterer, im äußeren Wasser, 10 bis 100 µm.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß s auf von der Erdöldestillation herrührende Kohlenwasserstoffe angewandt wird, insbesondere auf schwere Heizöle und schwere Rückstände.

5 16. Verfahren nach Anspruch 13, angewandt auf die Verbrennung von schweren Heizölen und schweren Rückständen aus der Erdöldestillation.

Claims

- 10 1. A composition comprising heavy hydrocarbons and water, having a viscosity much lower than these hydrocarbons, characterized in that it is constituted by a multiple emulsion the internal phase of which is formed by a primary emulsion of water in the hydrocarbons, and the external phase by water containing at least one surfactant, in which the primary emulsion is dispersed, thus forming a secondary emulsion.
- 15 2. Composition according to claim 1, characterised in that the primary emulsion forms 33 to 82% by weight of the total and contains 3 to 10% and preferably 5 to 6% of water with respect to the weight of the hydrocarbons.
3. Composition according to claim 1 or 2, characterised in that it contains about 70 to 80% by weight of hydrocarbons.
4. Composition according to any of claims 1 to 3, characterised in that its total water content is about 20 to 30% by weight, 15 to 27% of which is in the external phase.
- 20 5. Composition according to any of the preceding claims, characterised in that the water in the external phase has a pH of 5 to 10 and preferably from 6 to 8.
6. Composition according to any of the preceding claims, characterised in that the water droplets in the primary emulsion have dimensions below 10 micrometres, preferably from 0.1 to 5 micrometres.
- 25 7. Composition according to any of the preceding claims, characterised in that the droplets of the secondary emulsion have dimensions 5 to 20 times greater than those of the water droplets in the primary emulsion and in particular measure from 10 to 100 micrometres.
8. Composition according to any of the preceding claims, characterised in that it contains 0.3 to 0.8% by weight of at least one surfactant.
9. Composition according to any of the preceding claims, characterised in that it contains at least one stabilising product.
- 30 10. Composition according to any of the preceding claims, characterised in that it contains at least one biocidal product.
11. Composition according to any of the preceding claims, characterised in that it has at 25°C a viscosity of the order of 1/10 to 1/25 of that of the hydrocarbons which it contains.
- 35 12. Composition according to any of the preceding claims, characterised in that its aqueous external phase holds in solution a basic alkaline or alkaline earth compound and/or a fine powder in suspension, in particular carbon powder.
13. Process for subjecting heavy hydrocarbons to a form having a viscosity considerably reduced by the dispersion in water, characterised in that a primary emulsion is first prepared from 3 to 10% and preferably 5 to 6% of water in the hydrocarbons and this primary emulsion is then dispersed in the ratio of 33 to 82% in water containing a sufficient surfactant to form a secondary emulsion.
- 40 14. Process according to claim 13, characterised in that agitation for the formation of emulsions is such that the size of the water droplets in the primary emulsion is about 1 to 5 micrometres and that the dimensions of the droplets of the latter in the exterior water are from 10 to 100 micrometres.
- 45 15. Process according to either of claims 13 and 14, characterised in that it is applied to hydrocarbons derived from the distillation of petroleum, in particular heavy fuels and heavy residues.
16. Process according to claim 13, applied to the combustion of heavy fuels and heavy residues from the distillation of petroleum.

50

55

60

65